

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-061287

(43)Date of publication of application : 08.03.1989

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 62-216500

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1987

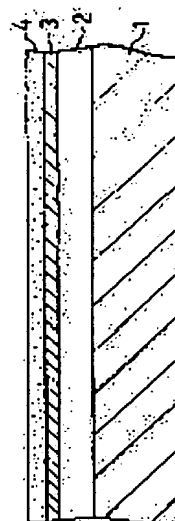
(72)Inventor : KIRIHATA YOSHIHIRO

(54) THERMAL RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermal recording sheet excellent in the head matching property with a thermal head and satisfying all of required characteristics, by successively laminating a thermal color forming layer, a barrier layer based on an ethylene/vinyl alcohol copolymer resin and a protective layer based on a polyester resin and/or polyurethane resin soluble in an org. solvent and containing a releasable additive on a support.

CONSTITUTION: A thermal color forming layer 2 is formed on a support 1 and a barrier layer 3 is formed thereon and, further, a protective layer 4 is provided. In this case, an ethylene/vinyl alcohol copolymer resin is dissolved in a solvent mixture of water and alcohol and the resulting solution is applied to the thermal color forming layer to form the barrier layer. It is necessary to use a polyester resin or a polyurethane resin in the total resin of the protective layer in an amount of 50wt.% or more. As a releasable additive, a silicone compound, a fluorine compound, a wax compound and a fine particle can be designated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-61287

⑪ Int. Cl.⁴

B 41 M 5/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

E-6956-2H

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 感熱記録用シート

⑮ 特 願 昭62-216500

⑯ 出 願 昭62(1987)9月1日

⑰ 発 明 者 桐 畑 善 弘 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術
研究所内

⑱ 出 願 人 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録用シート

2. 特許請求の範囲

支持体上に感熱発色層、エチレンビニルアルコール共重合体樹脂を主成分とするバリアー層および有機溶剤可溶性のポリエステル樹脂および/またはポリウレタン樹脂を主成分とし、かつ難溶性添加剤を含有させた保護層を順次積層して設けた感熱記録用シート。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、サーマルヘッドとのヘッドマッチング性、および保存安定性を改良した感熱記録用シートに関する。詳しくは、発色感度と印字安定性を改良し、同時に耐可塑剤性、耐油性、耐アルコール性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐汗性等の耐薬品性および耐摩耗性を改良した感熱記録用シートに関するものである。

<従来の技術>

装置が小型で軽量化でき、無騒音で低コストの記録を行うことができる等の利点から、最近感熱記録方式がファクシミリや各種プリンター等に広く使用されてきている。また、乗車券・定期券・通行券等の券紙類や各種カード類ならびにラベル類にも幅広く使用されてきている。

従来、感熱記録方式としては、有機金属塩と還元剤の反応を用いたいわゆる「3Mタイプ」、および淡色のロイコ染料と顔色剤とを発色成分とする、いわゆる「NCRタイプ」が広く使用されてきた。また、最近では、加熱により記録を行い、記録後光を照射させることにより非記録部分の発色成分を失活させて定着を行う方式、即ち光定着可能な感熱記録方式として、ジアソニウム塩とカップラーとを使用する、従来の熱現像ジアソ方式を応用した記録方式も用いられるようになってきた。これらの方式は、各々優れた特徴を有する反面、短所をも有している。とくに共通して指摘できる短所は、いずれも耐薬品性と耐摩耗性に劣

ることである。すなわち、DOP等の可塑剤やアルコール等の薬品に接触させた場合、記録部の消色や未記録部の発色が発生するという問題、また、定期券・通行券類および各種カード類のように過酷な条件下で繰り返し反復して使用される場合は、感熱記録層の欠落や表面の著しい汚れや軟化のために記録部が読みにくくなったり、再記録が不可能になるという問題があり、これらの改善が要求されている。

これらの要求特性を得るため、これまで感熱発色層中の材料面からの提案、または感熱発色層上に保護層を設ける提案が数多くなされてきている。保護層を設ける場合は、バインダーとしてPVAや澱粉、およびこれらにカルボキシル基等の官能基を導入した水溶性高分子化合物を、グリオキザール、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、メチロール化合物等の硬化剤と組み合わせたものが数多く挙げられている。しかし、これらの保護層は感熱発色層が発色しないまでの比較的低い温度下で乾燥せざるを得ないという製造上の制

約条件から、これら水溶性高分子化合物の硬化は十分ではない。したがって、当該構成の券紙類やカード類を水や水性液に接触させた場合には、水が感熱発色層へまで浸透する結果、発色層のバインダーが溶解し、発色層以上の層が剥がれる場合が多く、さらに1週間以上の水没試験や、洗濯機中での攪拌試験のような厳しい耐水試験には全く耐えられないというように、耐水性に問題があった。また、サーマルヘッドとのヘッドマッチング性においてスティッキングの問題が発生することが多かった。一方、保護層として感熱発色層を発色させない有機溶剤に可溶性樹脂、たとえばポリスチレンやポリスチレン・ビニルトルエン共重合体樹脂等を使用する例も示されているが、これらは一般に感熱発色層との界面接着力が弱いので厳しい耐水試験には耐えることができなかった。また、耐可塑剤性や耐アルコール性等の耐薬品性を十分、満足するものではなかった。

以上のように数多くの提案はあるものの、サーマルヘッドとのヘッドマッチング性に優れ、同時

に耐可塑剤性、耐油性、耐アルコール性、耐酸性、耐アルカリ性、耐水性、耐汗性、および耐摩耗性(耐ゲート性)等のすべての要求特性を十分に満足する感熱記録用シートは、未だ得られていないのが現状である。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明は上記従来の技術で解決し得なかった問題点、即ちサーマルヘッドとの優れたヘッドマッチング性を維持させたまま、とくに券紙類や各種カード類ならびにラベル類の実用に際し、厳しく要求される保存安定性、とくに耐可塑剤性、耐油性、耐アルコール性、耐酸性、耐アルカリ性および耐摩耗性(耐ゲート性)を十分に満足することができなかった問題点を解決することを目的とする。

<問題点を解決するための手段>

本発明は、支持体上に感熱発色層、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂を主成分とするバリアー層、および有機溶剤可溶性のポリエステル樹脂および/またはポリウレタン樹脂を主成分と

し、かつ離型性添加剤を含有させた保護層を順次積層して設けた感熱記録用シートである。

まず本発明の感熱記録用シートの構成について説明する。第1図(a)、(b)は本発明の感熱記録用シートの代表的な構成を示すものであり、支持体1上に感熱発色層2が形成され、その上にバリアー層3を形成し、さらに保護層4を設けたものである。ここで第1図(a)は、感熱発色層2が単一層タイプのものを、第1図(b)は、2層構成タイプのものを示している。また、感熱記録用シートの長時間にわたる温湿度保存安定性の向上と感熱発色層以上の層を支持体と強固に接着させる目的で、支持体1と感熱発色層2との間に必要に応じ、プレコート層を設けてもよい。さらに感熱発色層の設けられている側とは反対側の面には、必要に応じ、磁気記録層、感熱記録層、光記録層、感圧記録層、各種転写層および目的に応じた印刷がなされていてもよい。

次に、本発明の感熱記録用シートを構成する各層およびその材料について説明する。

〔支持体〕

本発明で用いられる支持体としては、上質紙、コート紙、アート紙、各種合成樹脂フィルム、織布シート、金属板、ガラス板等をあげることができる。とくに各種合成樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリカーボネイト、セロファン、芳香族ポリアミド等の比較的耐熱性を有し、力学的強度の高いものがのぞましい。支持体は透明であってもよいし、染料、顔料を含有させた不透明であってもよい。該支持体の厚さは1~1000 μ m、好ましくは10~500 μ mの範囲が適当である。

〔感熱発色層〕

感熱発色層としては、加熱により発色する全ての系を適用することができる。以下、感熱発色系の代表例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

「3Mタイプ」の感熱発色系はかなり以前から感熱記録紙として実用化されているものである。有機酸金属塩と発色性反応試薬との数多くの組み

有させることができる。この系において使用される塩基性物質等は、従来公知のものをそのまま用いることができる。

以上の代表的感熱発色系は、発色させるために少なくとも2成分を必要とする。従って、感熱発色層の構成としては、全ての成分を一層中に含有する単一層系と、成分を2層以上に分離させる多層系の2構成が考えられる。熱発色感度の点では単一層系が有利であるが、他方保存安定性の点では多層系が有利である。本発明での構成は、とくに限定するものではなく、必要に応じた設計をすればよい。なお、感熱発色層は、発色成分、バインダー、および必要に応じて各種添加剤を加え適当な溶剤中に溶解もしくは分散させることにより感熱発色層塗料とし、支持体上またはプレコート層上に形成される。

〔バリアー層〕

本発明のバリアー層を形成する材料に要求される必須の要件としては以下の項目をあげることができる。

合わせが提案されているが、とくにステアリン酸第2鉄とタンニン酸あるいは没食子酸との組み合わせが有名である。

「NCタイプ」の感熱発色系は、淡色のロイコ染料を加熱時に顔色剤との反応により発色させるもので、現在、当分野の主流となっている。ロイコ染料としては、従来より感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。

また、上記ロイコ染料と熱時反応して発色させる顔色剤としては、フェノール性物質、有機又は無機酸性物質あるいはそれらのエステルや塩等が用いられる。

次に、最近実用化されつつある光定着型感熱発色系は、その基本成分としては、光分解性ジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩とカップリング反応により発色するカップラーとから成り、必要に応じて加熱時に塩基性雰囲気を増大させる物質を含

1) 感熱発色層に接したときに、全く発色をともしない溶剤系に溶解または分散が可能であること。

2) 各種の有機溶剤に対し、不溶であるか、または大きな抵抗を有することにより、薄層でも保護層塗工時に感熱発色層の発色をともしないこと。

3) 感熱発色層上への被膜性がよく、感熱発色層/バリアー層の界面接着力が強固であること。

4) 保護層の被膜性がよく、バリアー層/保護層の界面接着力が強固であること。

5) 耐可塑剤性、耐油性、耐水性に優れていること。

6) 耐候性に優れていること。

7) 保護層の耐摩耗性を十分維持できることおよび安定な記録ができることのために薄層でも強靱な力学的強度と耐熱性を有していること。

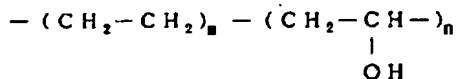
8) 透湿度、吸湿度が比較的小さいこと。

9) 透明性が良好であること。

10) 安全・衛生上の問題がないこと。

本発明は、広範囲の高分子化合物につき、上で述べた必須の項目につき検討を行った結果、エチレンとビニルアルコールとのランダムコポリマー、即ち、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂のみが項目をすべて満足させることを見出した。

ここに、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂は、以下の分子構造を有する結晶性高分子である。



本発明では、該共重合体樹脂は溶剤中に溶解または分散させた塗料として使用する必要がある。一般にエチレン・ビニルアルコール共重合体は、極性溶剤系に溶解性を有し、例えば水とアルコールとの混合溶剤系に溶解する。この場合、水またはアルコールの単独溶剤では全く溶解しない。該混合溶剤系に前記共重合体樹脂を溶解することにより、塗工時に感熱発色層の発色をとまなうことな

く、塗工後に良好な被膜性が得られ、同時に前記した項目をすべて満足させることができることが明らかとなった。

該バリアー層は、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂を水とアルコールとの混合溶剤中に溶解させ、必要に応じて各種添加剤を加えることによりバリアー層塗料とし、感熱発色層上に塗布し、バリアー層が形成される。該バリアー層の厚さは0.1～5μm、好ましくは0.5～3μmの範囲が適当である。

〔保護層〕

保護層を形成するバインダーとしては、有機溶剤可溶性のポリエステル樹脂および／またはポリウレタン樹脂が保存安定性および耐摩耗性にもっとも適している。この際、好ましくはカルボキシル基、カルボキシル塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ヒドロキシル基、エポキシ基、不飽和基、アミノ基の群の1種類以上の官能基を有するポリエステル樹脂および／またはポリウレタン樹脂であることが好ましい。

本発明の保護層に使用するポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂は、単独で使用することもあるが、必要な特性を満足させるために、2種類以上を混合・相溶させて使用することもできる。また、必要によりポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂以外の樹脂を混合・相溶させて使用することも可能であるが、保護層中の全樹脂中の50重量%以上は、本発明のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂を使用する必要がある。50重量%未満の場合は、本発明の目的のひとつである耐薬品性が低下するからである。

また、本発明の保護層には耐水性、耐薬品性および耐摩耗性を一層向上させるため、必要に応じて硬化剤、触媒等を用いることにより3次元架橋を行ってもよい。添加する硬化剤としては、例えば、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート樹脂、アジリジン系樹脂等が適当である。本発明においてとくに好ましい硬化剤は、カルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、エポキシ基、不飽和基、アミノ基等の官能基にたいし

て作用するアジリジン系硬化剤である。その具体例として

トリメチロールプロパントリβ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリβ-アジリジニルプロピオネート、N,N'-ジフェニルメタン-4,4'-ビス(1-アジリジニルカルボキシアミド)、N,N'-ヘキサメチレン-1,6-ビス(1-アジリジニルカルボキシアミド)等をあげることができる。

さらに、本発明の保護層中には、感熱記録時に熱ヘッドとのヘッドマッチング性を向上させることにより、スティック現象やカス付着を防止させ、発色感度と印字安定性を維持するために離型性添加剤を含有させることが必要である。これに好適な材料系としては、シリコン系化合物類、フッ素系化合物類、ワックス系化合物類、または微粒子類をあげることができる。

シリコン系化合物類は、通常シリコン離型剤として市販されているオイル型、溶液型、エマルジョン型等の塗料添加剤をそのまま使用するこ

とができる。その具体例としては、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、メチルヒドロジェンシリコン、ポリジオルガノシロキサンジオール、クロロフェニルシリコン、フルオロシリコン、シリコンポリエーテル共重合体、アルキル変性シリコン、高級脂肪酸変性シリコン、アミノ変性シリコン、エポキシ変性シリコン等をあげることができる。

フッ素系化合物類は、通常フッ素系離型剤として市販されている溶液型又は分散型の塗料添加剤又は表面改質剤をそのまま使用することができる。その具体例としては、ポリ4フッ化エチレン、4フッ化エチレン-6-フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリ3フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、3-フッ化塩化エチレン-エチレン共重合体、および市販の高分子表面改質剤(例えば、日本油脂社製、商品名モディパーF-100、F-110、

F-200、F-210等)等をあげることができる。

ワックス系化合物類は、通常ワックス系離型剤として用いられるところの、溶剤に対する溶解又は分散が容易でかつ表面エネルギーが小さいワックス類を使用することができる。その具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよびその部分ケン化物、脂肪酸アミド類、高級アルコール類、多価アルコール類およびそのエステル、パラフィンワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、ミツロウ、木ろう、キャデリラワックス等をあげることができる。

微粒子類は、無機系、有機系を問わず使用可能であり、無機系の具体例としては、前記した光熱変換物質としての各種顔料類の他、アルミナ、酸化ケイ素(シリカ)、ゼオライト、酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、およびこれらの無機系微粒子をワックス等で

表面処理したもの等をあげることができる。一方、有機系の具体例としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルアルコール、石油樹脂、ポリスチレン樹脂、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム等の微粒子をあげることができる。このような微粒子類の粒径は、0.01~10 μ m、好ましくは0.1~5 μ mの範囲が適当である。これら離型性添加剤は、単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

なお、離型性添加剤の使用量は、全固型分100重量部に対し0.01~40重量部、好ましくは0.05~20重量部の範囲が適当である。

該保護層は、ポリエステル樹脂または/およびポリウレタン樹脂を適当な有機溶剤に溶解させた後、離型性添加剤を加えて、バインダー中によく溶解または分散させる。さらに必要に応じて各種

添加剤を加えることにより保護層塗料とし、バリエー層上に塗布し、保護層が形成される。該保護層の厚さは0.5~10 μ m、好ましくは1~5 μ mの範囲が適当である。

なお、エマルジョン系のポリエステル樹脂および/またはポリウレタン樹脂は、その樹脂の官能基が親水性であることにより耐水性に劣り、厳しい耐水試験では、保護層の剥落が生じ本発明には不適であることがわかった。また、特に界面活性剤を用いたエマルジョンでは、バリエー層との界面接着力が低下する傾向にあり、耐摩耗性試験においてその損傷が目立ち、また、高温・高湿下に長時間保存すると地かぶりや変色を生じさせ、記録品質を著しくそこなわせるという問題がある。

〔プレコート層〕

支持体と感熱発色層とを強固に接着させるために、必要に応じて設けられるプレコート層としては、従来公知の各種バインダーを使用することができる。即ち、その具体例としては、熱可塑性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

ブチレン、ポリブタジエン等のオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・アクリル酸エチル共重合体等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、AS樹脂、BS樹脂、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、塩化ビニリデン・アクリルニトリル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、プロピレン・塩化ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、トリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、エチレンセルローズ、酢酸セルローズ、ニトロセルローズ等の繊維系樹脂、エポキシ樹脂、アイオノマー樹脂、ロジン誘導体樹脂等の有機溶剤可溶性

樹脂系、ゼラチン、ニカワ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、メチルセルローズ、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシエチルデンプン、アラビアゴム、サッカロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリアミド、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂系および前記した有機溶剤可溶性樹脂系のエマルジョン系等をあげることができる。

熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、オレフィン樹脂、アリル樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、ユリヤ樹脂、フェノール樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ポリエステルアミノ樹脂、アルキッド樹脂等をあげることができる。

ゴム類の具体例としては、天然ゴム、イソブレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム、アクリルニトリル・ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、クロロブレンゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、ヒドリウムゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴムおよびこれらゴム類同志、ゴム類と有機物もしくは無機物との配合品等をあげることができる。

これらプレコート層のバインダーは、単独又は、2種以上を混合して用いることもできるが当該バインダーはこれらに限定されるものではない。

さらに必要に応じ硬化剤や触媒を添加させて耐水性、耐薬品性、力学的強度を向上させてもよい。また、必要に応じ塗膜形成状態の向上や感熱発色層との接着性をさらに向上するために各種顔料や界面活性剤を添加させてもよい。

プレコート層は、上記した樹脂、および必要に応じて各種添加剤を加え、適当な溶剤中に溶解もしくは分散させた後、支持体上に形成される。

< 作 用 >

支持体上の感熱発色層上に直接有機溶剤に溶解または分散させた保護層塗料を塗工すると、一般に発色層が有機溶剤に侵される結果、全面発色してしまう。本発明では、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂から成るバリアー層を介して保護層を設ける構成である。エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂は、塗料用に使用される汎用溶剤には不溶であるか、または非常に難溶である。しかし、水とアルコールとの混合溶剤系には可溶であり、この溶剤系は一般に感熱発色層を侵さないか、侵す程度がきわめて小さいので、発色をとまなうことなく感熱発色層上への塗工が可能である。

したがって、バリアー層上に厳しい要求特性を満足させることのできる有機溶剤系の保護層を、感熱発色層の発色をとまなうことなく積層・塗工することが可能となる。

< 実施例 >

以下、実施例により本発明を具体的に説明する

が、本実施例は、本願発明を限定するものではない。なお、配合部数はすべて重量部を示すものとする。

実施例1

厚さ188 μ mの乳白色のポリエチレンテレフタレートフィルム面上に以下の各塗料を順次積層塗工して本発明の感熱記録用シートを作製した。

(感熱発色層)

A液:	10.0部
B液:	33.3部
C液:	49.0部
バインダー:	7.0部

アクリル樹脂エマルジョン(三井東圧社製、商品名ボンロン1120、固形分45%)

溶剤: 水 20.0部

但し、A、B、C液は、各々下記処方の混合液をボールミルにて24時間、粉碎・分散させたものである。

A液

3-N-メチルシクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-

体樹脂(クラレ社製、商品名エパールEP-F101)

5.0部

溶剤: ノルマルプロピルアルコール/水

=1/1混合溶剤 95.0部

上記混合液は、以下の方法により溶解させた。

攪拌機と玉付クーラーを取りつけた三つ口フラスコ中へ上記混合液を投入し、ウォーターバスにて約60℃に加温させるとともに、この温度下で約4時間攪拌させることにより、溶液ができた。

上記、バリアー層塗料を感熱発色層上に、乾燥後の塗布厚が1.5 μ mとなるようにワイヤーバーを用いて塗工した。

(保護層)

バインダー:

ポリウレタン樹脂の35%溶液 17.0部

アクリル酸・メタアクリル酸メチル共重合体

樹脂の15%溶液 15.0部

(メチルエチルケトン/トルエン=1/1混合溶剤を使用)

離型性添加剤: フルオロカーボンのディスパー

アニリノフルオラン 25.0部

5%のヒドロキシエチルセルロース水溶液

50.0部

水 25.0部

B液

ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル

15.0部

5%のヒドロキシエチルセルロース水溶液

60.0部

ステアリン酸アマイド 15.0部

水 10.0部

C液

珪質炭酸カルシウム 40.0部

10%のポリビニルアルコール水溶液 40.0部

水 20.0部

上記組成の感熱発色層用塗料を乾燥後の塗布厚が4.5 μ mとなるようにワイヤーバーを用いて塗工した。

(バリアー層)

バインダー: エチレン・ビニルアルコール共重合

ジョン(アクセル・プラスチックリサーチラボ

ラトリーズ社製、商品名モールズウィズF-57、

固形分8%) 21.0部

溶剤: トルエン 9.0部

但し、ポリウレタン樹脂は、以下の操作によって作製したものである。

攪拌機と玉付クーラーを取りつけた三つ口フラスコ中へトルエン128.0部、メチルイソブチルケトン85.0部、ポリエステルポリオール100.0部、ジフェニルメタンジイソシアネート15.0部、ジブチル錫ジラウリレート0.1部の混合液を投入し、ウォーターバスにて70~90℃に加温させるとともに、この温度下で約4時間攪拌させることにより、末端がイソシアネート基である該ポリウレタン樹脂溶液を得た。

上記、保護層塗料をバリアー層上に乾燥後の塗布厚が2.5 μ mとなるようにワイヤーバーを用いて塗工した。

実施例2

厚さ188 μ mの乳白色のポリエチレンテレフタ

レートフィルム面上に、以下の各塗料を順次積層塗工して本発明の感熱記録用シートを作製した。

〔プレコート層〕

バインダー：線状飽和ポリエステル樹脂（東洋紡社製、商品名パイロン240）の40%溶液
（メチルエチルケトン／トルエン＝1／4混合溶剤） 14.0部

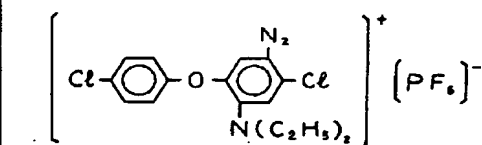
硬化剤：ポリイソシアネート樹脂（日本ポリウレタン社製、商品名コロネートL）の5%の酢酸エチル溶液 5.0部

溶剤：メチルエチルケトン 85.0部

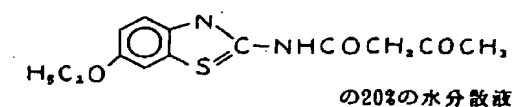
上記、プレコート層塗料を乾燥後の塗布厚が1.2 μ mとなるようにワイヤーバーを用いて塗工した。

〔感熱発色層——ジアゾ層〕

D液： 50部
ジアゾニウム塩： 0.22部



カップラー②： 2.0部



塩基発生剤：1,2,3-トリフェニルグアニジンの20%の水分散液 10.0部

分散剤：ヒドロキシプロピルセルロースの1%の水溶液 12.0部

溶剤：水 3.0部

但し、ポリウレタン樹脂のエマルジョンは、以下の操作によって作製したものである。

実施例1の保護層のバインダーとして作製したポリウレタン樹脂溶液を40～90℃で攪拌させながら、エチレンジアミン5.0部を添加後、2時間、反応を行った。次に、この溶液を十分攪拌させながら0.7%のアンモニア水を300.0部添加していき、60℃で5～20mmHgに減圧処理を行うことにより溶剤、アンモニアを除去して、該ポリウレタン樹脂のエマルジョンを得た。

上記カップラー層塗料を、ジアゾ層上に乾燥後

但し、D液は、下記処方混合液をボールミルにて12時間、粉碎・分散させたものである。

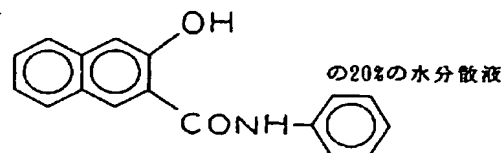
D液

塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体 3.3部
（電気化学工業社製、商品名デンカビニル1000AS）
ステアリン酸アミド 1.7部
尿素・ホルマリン樹脂の微粒子 1.7部
メチルエチルケトン 47.3部

上記ジアゾ層塗料を、プレコート層上に乾燥後の塗布厚が、2.0 μ mとなるようにワイヤーバーを用いて塗工した。

〔感熱発色層——カップラー層〕

バインダー：ポリウレタン樹脂の固形分30%のエマルジョン 10.0部
カップラー①： 8.0部



の塗布厚が1.0 μ mとなるように、ワイヤーバーを用いて塗工した。

〔バリアー層〕

実施例1で作製したエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂溶液を用い、カップラー層上に乾燥後の塗布厚が1.5 μ mとなるようにワイヤーバーを用いて塗工した。

〔保護層〕

バインダー：ポリエステルポリオール樹脂 7.2部

硬化剤：ポリイソシアネート樹脂（日本ポリウレタン社製、商品名コロネートL）の25%の酢酸エチル溶液 7.2部

離型性添加剤：テトラフルオロエチレンオリゴマーの微粉末（セントラル硝子社製、商品名TF0-V） 1.0部

溶剤：メチルエチルケトン／トルエン＝20.0／14.6 34.6部

但し、ポリエステルポリオール樹脂は、以下の操作によって作製したものである。

攪拌機と玉付のクーラーを取りつけた三つ口ガラスコ中へジメチルテレフタレート58.2部、無水マレイン酸9.8部、エチレングリコール43.4部、ネオペンチルグリコール72.8部、酢酸亜鉛0.07部、酢酸ナトリウム0.01部の混合液を投入し、オイルバスにて140~250℃に加温させるとともに、この温度で約3時間攪拌させることによりエステル交換反応を行った。次にセバシン酸121.2部を加え、210~250℃の温度下で約2時間攪拌させた。この後、250℃で5~20mmHgに減圧処理を行うとともに約1時間攪拌させることにより重縮合反応を行って該ポリエステルポリオール樹脂を得た。上記保護層塗料をバリアー層上に、乾燥後の塗布厚が2.5 μ mとなるようにワイヤーバーを用いて塗工した。

比較例1

実施例1のバリアー層塗料を10%のポリビニルアルコール水溶液に代えた以外は、実施例1と同様にして、比較用の感熱記録用シートを作製した。

部分のマクベス濃度を測定した。なお、実施例2については、未定着品について試験した。

3. 耐可塑剤性

記録後、記録面を可塑剤含有のプラスチック消しゴムと2kg/cm²の圧力にて圧着し、24時間放置後、消しゴムをはがして記録面の状態を調べる。評価基準は以下にしたがった。全く変化が認められないものを○、記録部の消しゴムへの転移や、記録面のはがれ、汚れ等がわずかにみられるものを△、記録部の消しゴムへの転移や、記録面のはがれ、汚れ等がかなりみられるものを×とした。

4. 耐洗濯特性

洗濯機の洗濯槽中に約35℃のお湯と標準使用量の中性洗剤を投入し、溶解させた後、標準量の衣類とともに記録後の感熱記録用シートを入れ、洗濯機の強回転のモードで15分間洗濯し、脱水した後、記録面の状態を調べた。評価基準は以下にしたがった。記録面のキズやはがれが全く認められないものを○、わずかにみられるものを△、

かなりみられるものを×とした。

比較例2

実施例1の保護層のバインダーを塩化ビニル系樹脂(UCC社製、商品名VAGH)に代えた以外は、実施例1と同様にして、比較用の感熱記録用シートを作製した。

実施例および比較例における感熱記録用シートの各種特性の評価結果を第1表にまとめた。このように、本発明による感熱記録用シートはいずれの特性も良好で、本発明の目的が達せられていることが確認できる。なお、第1表中の各種特性の測定方法および評価方法について、以下に記す。

1. 動発色特性

ラインドット型薄膜熱ヘッドを用い、0.45W(1mJ/dot)のエネルギーで画像記録を行い、その黒ベタ部分をマクベス濃度計のビジュアルフィルターで測定した。

2. 温湿度保存特性

温度40℃、相対湿度90%の恒温槽中に7日間放置後、動発色特性を調べるとともに、非記録

かなりみられるものを×とした。

5. 耐アルコール特性

約30℃のエタノール中に2分間浸漬させた後、記録面の状態を調べる。評価基準は以下にしたがった。記録面の浸漬跡または発色、はがれ、記録部の濃度低下または消色が全く認められないものを○、わずかにみられるものを△、かなりみられるものを×とした。

6. 耐酸特性

pHが3に調整された酢酸水溶液中に2分間浸漬させた後、記録面の状態を調べる。評価基準は、5.の耐アルコール特性の場合に準ずる。

7. 耐アルカリ特性

pHが12に調整された水酸化ナトリウム水溶液中に2分間浸漬させた後、記録面の状態を調べる。評価基準は、5.の耐アルコール特性の場合に準ずる。

8. 耐油特性

食用の大豆油を記録部分および非記録部分に数滴下させた後、24時間放置させる。その後、

ガーゼにて油を拭きとって、記録面の状態を調べる。評価基準は以下にしたがった。全く変化が認められないものを○、滴下部の跡または発色、はがれ、記録部の濃度低下、または消色がわずかにみられるものを△、かなりみられるものを×とした。

9. 耐ゲート特性

感熱記録用シートに記録後券紙の形状に打ち抜いた。該券紙を同一方向にして自動改札機中を3000回通過させた。その後、記録面の状態を調べる。評価基準は以下にしたがった。記録面のキズ、はがれ、汚れ、記録部の濃度低下または消色が全く認められないものを○、わずかにみられるものを△、かなりみられるものを×とした。

10. 耐汗特性

JIS L 0848-1978 に示された人工汗液（酸性およびアルカリ性）中に7日間浸漬させた後、9.で述べた耐ゲート特性の試験を行う。その後、記録面の状態を調べる。評価基準は9.の耐ゲート特性の場合に準ずる。

第1表 実施例・比較例の各種特性の評価結果

区分	例 特性	実施例		比較例	
		1	2	1	2
1	動発色特性				
	記録濃度	1.12	1.07	1.13	1.06
	発色色調	黒	黒	黒	黒
2	温湿度保存特性				
	記録濃度	1.10	1.05	1.01	1.05
	非記録部濃度	0.26	0.24	0.34	0.28
3	耐可塑剤特性	○	○	○	×
4	耐洗濯性特性	○	○	×	○
5	耐アルコール特性	○	○	△	○
6	耐酸特性	○	○	△	○
7	耐アルカリ特性	○	○	△	○
8	耐油性特性	○	○	○	×
9	耐ゲート特性	○	○	△	△
10	耐汗特性	○	○	×	△

<発明の効果>

本発明の感熱記録用シートは、サーマルヘッドとのヘッドマッチング性、各種の耐薬品特性、ならびに耐摩耗性に代表される記録表面の力学的強度の点で、従来の構成に比較して著しく優れた特性を実現させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の感熱記録用シートの断面図であり、(イ)は感熱発色層が単一層のもの、(ロ)は感熱発色層が2層構成のものである。

- 1 ……支持体
- 2 ……感熱発色層
- 3 ……バリアー層
- 4 ……保護層

特許出願人
株式会社 巴川製紙所

第1図

